

**Patent number:**

JP9174020

**Publication date:**

1997-07-08

**Title:**

**TREATMENT OF SOLID WASTE**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the reactivity with a metal contained in a solid waste by adding a polymer xanthate compound derived from a polymer hydroxyl compound with a molecular weight of a specific value or higher to the solid waste and immobilizing the metal contained in the solid waste.

**SOLUTION:** A polymer xanthate compound is obtained by allowing carbon disulfide to react with an alkalized polymer hydroxyl compound with a molecular weight of 500 or more. The polymer hydroxyl compound with a molecular weight of 500 or more to be used is cellulose, starch, polyvinyl alcohol, chitin or chitosan. For the details of the treatment, a specified amount of a solution obtained by dispersing or dissolving 10g of a treating agent into water is added to 100g of dust from a waste incinerator containing 0.04g/kg of mercury, 5.2g/kg of zinc, 6.7g/kg of lead, 1.43g/kg of cadmium and 32.5g/kg of calcium. Then, these components are kneaded at 40 deg.C for 10 minutes. When performing the treatment as described, the operation can be accomplished smoothly without bubbling.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-174020

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 9 B 3/00			B 0 9 B 3/00	3 0 4 G
	Z A B		C 0 2 F 11/00	C
B 0 9 C 1/02			C 0 9 K 3/00	S
1/08				1 0 8 A
C 0 2 F 11/00			C 1 0 L 5/40	

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-353490

(22)出願日 平成7年(1995)12月28日

(71)出願人 000114318

ミヨシ油脂株式会社

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号

(72)発明者 細田 和夫

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ  
油脂株式会社内

(72)発明者 守屋 雅文

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ  
油脂株式会社内

(74)代理人 弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 固体状廃棄物の処理方法

(57)【要約】

【課題】 金属を含む固体状廃棄物を地中に埋設したり、海中に投棄して最終処理するに際し、セメント等で固めるだけでは、酸性雨等に晒された場合等にセメント壁を透して金属が溶出し、環境汚染を生じる虞れがあった。また、金属捕集剤を用いて金属を固定化する方法も公知であるが、従来のジメチルジチオカルバミン酸基を有する金属捕集剤を用いた方法は、固体状廃棄物への浸透性が低く、廃棄物中の金属との反応性が充分とは言えなかった。

【解決手段】 本発明方法は、分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物から誘導される高分子キサントゲン酸化合物を固体状廃棄物に添加し、固体状廃棄物中の金属を固定化する方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物から誘導される高分子キサントゲン酸化合物を固体状廃棄物に添加し、固体状廃棄物中の金属を固定化することを特徴とする固体状廃棄物の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、焼却灰、煤塵、鉍滓、汚泥、土壌等の固体状廃棄物中に存在する金属を固定化し、これらの固体状廃棄物中からの溶出を防止できる、固体状廃棄物の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ゴミ焼却場等で生じる焼却灰や煤塵、鉍山から排出される鉍滓、廃水処理の際に用いられる活性汚泥、汚染された土壌等の固体状廃棄物中には種々の金属元素が含有されており、水銀、カドミウム、鉛、亜鉛、銅、クロム等の人体に有害な重金属元素が多量に含有されている場合も多い。これら固体状廃棄物から金属が溶出すると、地下水、河川、海水等が汚染される虞れがある。

【0003】このため、従来固体状廃棄物をセメントで固めた後、埋め立てて処理する方法が採られていたが、海水や雨水と接触した際にセメント壁を通して海水中や土中に金属が溶出する虞れがあり、この方法は必ずしも安全な処理方法とは言えなかった。このような問題を解決するため、本出願人は、金属捕集剤によって固体状廃棄物中の金属を固定化する方法を種々提案している（例えば、特開昭64-90083号、特開平1-99679号、特開平4-267982号等）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記方法では、金属捕集剤の固体状廃棄物への浸透力が低いことに起因して、固体状廃棄物中の金属との反応性が必ずしも充分ではないという問題があった。このため金属捕集剤の固体状廃棄物への浸透性を向上するための種々の検討がされているが、金属捕集剤の固体状廃棄物への浸透性を向上させると、金属の固定化能力が劣るという問題があった。本発明者等は鋭意研究した結果、脂肪族アルコール、環式アルコール、糖類から誘導されるキサントゲン酸誘導体を固体状廃棄物に添加混合して、固体状廃棄物中の金属を固定化する方法を採用すると、上記の問題を解決できることを見出し、この処理方法を提案した。

【0006】しかしながら、上記キサントゲン酸誘導体を固体状廃棄物に添加混合して固体状廃棄物を処理する方法では、処理時に泡が立って処理作業に支障をきたすという新たな問題を生じた。本発明者等はこのような問題を解決すべく更に鋭意研究した結果、分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物から誘導される高分子キサントゲン酸化合物を使用することにより、泡立ちによ

る処理作業への支障がなく、しかも固体状廃棄物中の金属を固定化する能力も、脂肪族アルコール、環式アルコール、糖類等から誘導されるキサントゲン酸誘導体を用いた場合と同等か或いはそれ以上であることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の固体状廃棄物の処理方法は、分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物から誘導される高分子キサントゲン酸化合物を固体状廃棄物に添加し、固体状廃棄物中の金属を固定化することを特徴とする。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いる高分子キサントゲン酸化合物は、下記一般式(1)で示される基を有する化合物である。

## 【0009】

【化1】  $-OCSSX$  . . . . . (1)

(但し、Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムを示す。)

【0010】高分子キサントゲン酸化合物は、分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物のアルカリ化物に、二硫化炭素を反応させることにより得られる。高分子ヒドロキシル化合物のアルカリ化物におけるアルカリとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムが挙げられる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム等が用いられる。これらアルカリのうち、ナトリウム、カリウムが好ましい。高分子ヒドロキシル化合物のアルカリ化物におけるアルカリの種類は、上記一般式(1)におけるXのアルカリの種類と一致する。

【0011】上記分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物としては、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、キチン、キトサン等が挙げられる。また高分子ヒドロキシル化合物は、分子量500以上のものであるが、特に分子量1000以上のものが好ましい。また、本発明で用いる高分子キサントゲン酸化合物は、原料である高分子ヒドロキシル化合物中の水酸基の5%以上、好ましくは20%以上が上記式(1)で示す基と置換したものが好ましい。

【0012】本発明方法が対象とする固体状廃棄物は、焼却灰や煤塵、鉍滓、活性汚泥、土壌等であるが、微粉末状の煤塵の処理に好適であり、特に多量のカルシウムを含むアルカリ性の強い煤塵であって、煤塵中の金属を強固に固定化できる。これらの固体状廃棄物を処理するには、固体状廃棄物に上記高分子キサントゲン酸化合物を添加混合するだけで良いが、固体状廃棄物中の金属等を固定化する反応には水の存在が必要であるため、焼却灰、煤塵、鉍滓等を処理する場合には、高分子キサントゲン酸化合物を水に分散又は溶解させた状態で固体状廃

棄物に添加して混合するか、高分子キサンテン酸化合物と水とを固体状廃棄物に添加して混合する。また活性汚泥や土壌等には一般に水分が含有されているため、高分子キサンテン酸化合物を添加して混合するだけでも効果があるが、必要に応じて水を併用することが好ましい。

【0013】高分子キサンテン酸化合物の固体状廃棄物への添加量は、固体状廃棄物に含まれている固定化すべき金属等の量によっても異なるが、通常、固体状廃棄物に対して、0.1～5%程度である。

【0014】本発明方法によれば、固体状廃棄物中の水銀、カドミウム、鉛、亜鉛、銅、クロム、ニッケル等を確実に固定化できるが、固体状廃棄物中に含有される金属の種類や含有比率等によっては、通常のジチオカルバミン酸型の金属捕集剤を併用するとより効果的である場合もある。高分子キサンテン酸化合物とともに従来のジチオカルバミン酸型の金属捕集剤を併用した場合には、高分子キサンテン酸化合物の使用量を少なくすることができる。しかしながら、金属捕集剤の併用は慎重に決定する必要がある、ジチオカルバミン酸型の金属捕集剤の併用は、固体状廃棄物中に酸性物質が存在せず、しかも金属捕集剤の併用によって高分子キサンテン酸化合物単独の場合よりも金属の固定化力が向上する場合に限るべきであり、たとえ有毒ガス等の発生がな

いとしても安易に金属捕集剤を併用すると本発明の所期の目的を損なう虞れがあるからである。本発明方法で処理した固体状廃棄物は、例えばセメント等で固めて埋設する等によって、安全に最終処分することができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、以下の実施例、比較例において、固体状廃棄物の処理に使用した処理剤は以下の通りである。

【0016】・処理剤A：表1に示す高分子キサンテン酸化合物。

・処理剤B：表1に示す高分子キサンテン酸化合物。

・処理剤C：表1に示す高分子キサンテン酸化合物。

・処理剤D：表1に示す高分子キサンテン酸化合物。

・処理剤E：表1に示す高分子キサンテン酸化合物。

・処理剤F：表1に示す高分子キサンテン酸化合物。

・処理剤G：表1に示す高分子キサンテン酸化合物

・処理剤H：表1に示す高分子キサンテン酸化合物

・処理剤I：表1に示す高分子キサンテン酸化合物

・処理剤J：表1に示す高分子キサンテン酸化合物

・処理剤K：エチルキサンテン酸ナトリウム

・処理剤L：ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム

【0017】

【表1】

	高分子ヒドロキシル化合物			-OCSSX基	
	種 類	平均分子 量	1ユニット 当たりの水 酸基数	置換率 (%)	Xの種類
処理剤A	セルロース	800000	3	65	カリウム
処理剤B	セルロース	200000	3	34	ナトリウム
処理剤C	デンプン	2300	3	73	アンモニウム
処理剤D	デンプン	12000	3	52	ナトリウム
処理剤E	ポリビニルアルコール	1100	1	65	ナトリウム
処理剤F	ポリビニルアルコール	5400	1	43	カリウム
処理剤G	キトサン	3100	2	95	アンモニウム
処理剤H	キトサン	45000	2	68	カリウム
処理剤I	キチン	2500	2	38	ナトリウム
処理剤J	キチン	850	2	82	ナトリウム

【0018】尚、表1中に示した高分子ヒドロキシル化

合物の水酸基数における「1ユニット」とは、高分子

ヒドロキシル化合物がポリビニルアルコールのように、モノマー単位の繰り返し構造を有する化合物の場合には、1つのモノマー単位を意味し、セルロース、デンプン、キトサン、キチン等のように環が複数連なった構造の化合物の場合には、1つの環単単位を意味する。また(1)式で示す基の置換率の欄の数値は、高分子ヒドロキシル化合物中の水酸基と(1)式で示す基との置換率を示す。

【0019】実施例1～10、比較例1～2

水銀0.04g/kg、亜鉛5.2g/kg、鉛6.7g/kg、カドミウム1.43g/kg、カルシウム32.5g/kgを含む、ゴミ焼却場から得た煤塵100g当たりに対して表2に示す処理剤10gを水100g

に分散又は溶解させた溶液を同表に示す量添加し、40℃で10分間混練した。各処理剤で処理済の煤塵と未処理の煤塵各50gを、純水500ml中で常温にて6時間浸漬として金属の溶出試験を行った。純水中に溶出した金属の濃度を原子吸光分析法によって測定した結果を表2に示す。また、処理時の作業性を以下の基準により評価し、表2に示した。

【0020】作業性の評価基準

泡立ちなく、円滑な作業が行える。・・・○

泡立ちにより、やや作業が阻害される。・・・△

泡立ちが激しく作業性不良。・・・×

【0021】

【表2】

	処理剤の種類	処理剤溶液添加量(g)	溶出金属濃度 (mg/l)				作業性
			Hg	Zn	Pb	Cd	
実施例	1 処理剤A	31	0.004	0.38	0.11	0.04	○
	2 処理剤B	54	0.002	0.29	0.21	0.05	○
	3 処理剤C	25	0.001	0.55	0.18	0.09	○
	4 処理剤D	35	0.003	0.38	0.14	0.06	○
	5 処理剤E	29	0.004	0.42	0.22	0.08	○
	6 処理剤F	42	0.002	0.13	0.17	0.09	○
	7 処理剤G	21	0.003	0.59	0.24	0.08	○
	8 処理剤H	29	0.004	0.41	0.11	0.02	○
	9 処理剤I	49	0.001	0.55	0.16	0.03	○
	10 処理剤J	21	0.002	0.42	0.09	0.06	○
比較例	1 処理剤K	30	0.003	0.39	0.16	0.07	×
	2 処理剤L	34	0.014	1.25	0.76	0.68	○
未処理		—	0.07	25.8	250	3.4	—

【0022】実施例11～20、比較例3～4

水銀0.81g/kg、鉛0.42g/kg、亜鉛0.75g/kg、カドミウム0.34g/kg、ニッケル1.16g/kg、銅2.53g/kg、クロム3.92g/kgを含有する鉍滓100g当たりに対し、表3に示す処理剤30gを水100gに分散又は溶解させた溶液を同表に示す量添加し、20℃で15分間混練した。各処理剤で処理済の鉍滓と未処理の鉍滓各50gを

用い、実施例1～6と同様にして金属溶出試験を行った。溶出した金属の濃度を原子吸光分析法によって測定した結果を表3に示す。また、処理時の作業性を実施例1～10と同様にして評価した結果を表3にあわせて示す。

【0023】

【表3】

		処理剤の 種類	処理剤溶液 添加量 (g)	溶出金属濃度 (mg/l)						作業性	
				Hg	Pb	Zn	Cd	Ni	Cu		Cr
実 施 例	11	処理剤A	5. 8	0.001	0.25	0.33	0.07	0.93	1.1	1.12	○
	12	処理剤B	9. 2	0.002	0.12	0.25	0.05	0.87	0.91	0.98	○
	13	処理剤C	5. 1	0.003	0.17	0.49	0.03	0.76	1.29	0.77	○
	14	処理剤D	6. 2	0.004	0.24	0.31	0.08	0.52	0.83	1.16	○
	15	処理剤E	13. 8	0.001	0.13	0.27	0.02	0.45	0.62	0.8	○
	16	処理剤F	19. 3	0.002	0.26	0.20	0.02	0.68	1.28	0.6	○
	17	処理剤G	4. 8	0.003	0.22	0.32	0.03	0.94	0.94	1.23	○
	18	処理剤H	6. 9	0.004	0.13	0.48	0.04	0.89	0.75	0.95	○
	19	処理剤I	12. 0	0.002	0.24	0.34	0.04	0.60	0.86	0.84	○
	20	処理剤J	5. 3	0.004	0.15	0.26	0.03	0.71	1.17	1.16	○
比 較 例	3	処理剤K	10. 4	0.004	0.26	0.43	0.06	0.95	1.02	1.22	×
	4	処理剤L	9. 8	0.016	0.89	0.94	0.19	1.44	2.89	2.77	○
未 処 理			—	34	2.4	1.4	0.4	5.9	10.8	7.6	—

【0024】実施例21～30、比較例5～6  
水銀0.5g/kg、鉛7.8g/kg、ニッケル1.6g/kg、亜鉛15.4g/kg、カドミウム7.6g/kgを含有する汚泥（含水率81%）100g当たりに対し、表4に示す処理剤を同表に示す量添加し、常温で5分間混練した。各処理剤で処理済の汚泥と未処理の汚泥各50gを用い、実施例1～6と同様にして金属

溶出試験を行った。溶出した金属の濃度を原子吸光分析法によって測定した結果を表4に示す。また、処理時の作業性を実施例1～10と同様にして評価した結果を表4にあわせて示す。

【0025】

【表4】

		処理剤の 種類	処 理 剤 添 加 量 (g)	溶出金属濃度 (mg/l)					作業性
				Hg	Pb	Ni	Zn	Cd	
実          施	21	処理剤A	0. 2 9	0.002	0.13	0.58	1.29	0.06	○
	22	処理剤B	0. 5 4	0.003	0.22	0.35	1.14	0.05	○
	23	処理剤C	0. 2 2	0.004	0.21	0.41	1.01	0.09	○
	24	処理剤D	0. 3 5	0.002	0.16	0.20	1.07	0.02	○
	25	処理剤E	0. 8 1	0.003	0.14	0.49	0.92	0.03	○
	26	処理剤F	1. 2 8	0.001	0.20	0.33	0.96	0.05	○
	27	処理剤G	0. 2 8	0.005	0.19	0.57	1.13	0.04	○
	28	処理剤H	0. 4 1	0.004	0.25	0.41	1.26	0.07	○
	29	処理剤I	0. 7 0	0.003	0.18	0.52	1.08	0.04	○
	30	処理剤J	0. 3 1	0.002	0.27	0.34	1.12	0.07	○
比 較 例	5	処理剤K	0. 5 2	0.005	0.28	0.46	1.25	0.08	×
	6	処理剤L	0. 5 0	0.023	0.96	1.16	3.15	0.73	○
未 処 理			—	2.6	15.3	3.4	6.3	1.2	—

【0026】実施例31～40、比較例7～8  
クロム240mg/kg、銅181mg/kg、カドミウム263mg/kg、亜鉛734mg/kg、鉛628mg/kgを含有する土壌100g当たりに対し、表5に示す処理剤40gを水100gに分散又は溶解した溶液を同表に示す量添加し、常温で25分間混練した。各処理剤で処理済の土壌と未処理の土壌各50gを用

い、実施例1～6と同様にして金属溶出試験を行った。溶出した金属の濃度を原子吸光分析法によって測定した結果を表5に示す。また、処理時の作業性を実施例1～10と同様にして評価した結果を表5にあわせて示す。

【0027】

【表5】

		処理剤の 種類	処理剤溶液 添加量 (g)	溶出金属濃度 (mg/l)					作業性
				Cr	Cu	Cd	Zn	Pb	
実 施 例	31	処理剤A	4. 0	0.35	0.26	0.38	0.57	0.24	○
	32	処理剤B	8. 2	0.20	0.41	0.42	0.96	0.12	○
	33	処理剤C	3. 7	0.41	0.31	0.27	0.88	0.15	○
	34	処理剤D	5. 1	0.24	0.37	0.34	0.91	0.22	○
	35	処理剤E	12. 2	0.37	0.23	0.23	0.69	0.21	○
	36	処理剤F	19. 0	0.26	0.42	0.41	0.80	0.20	○
	37	処理剤G	4. 2	0.42	0.40	0.39	0.72	0.16	○
	38	処理剤H	6. 0	0.23	0.25	0.25	0.93	0.23	○
	39	処理剤I	10. 2	0.49	0.14	0.30	0.74	0.27	○
	40	処理剤J	4. 9	0.38	0.38	0.46	0.75	0.18	○
比 較 例	7	処理剤K	8. 0	0.21	0.29	0.31	0.91	0.29	×
	8	処理剤L	8. 6	0.86	0.79	0.72	1.55	0.66	○
未 処 理			—	12	7.4	16	34	22	—

## 【0028】

【発明の効果】以上説明したように本発明方法によれば、固体状廃棄物中の有害金属類を確実に固定化して溶出を防止でき、地中埋設したり海中に投棄して最終処分した場合でも、処理物から金属が地中や海中に溶出して再汚染を生じる等の虞れがなく、固体状廃棄物を確実に処理でき、また、従来の金属捕集剤によって固体状廃棄物中の金属を固定化して処理する方法に比べ、本発明方法は固体状廃棄物への浸透性に優れるキサントゲン酸化

合物を用いるため、固体状廃棄物中の金属との反応性に優れ、金属の固定化能に優れる。また本発明方法では、分子量500以上の高分子ヒドロキシル化合物から誘導される高分子キサントゲン酸化化合物を用いたことにより、処理時の泡立ちによる作業性を低下させることもない等の効果を有する。更に本発明方法によれば、カルシウムを多量に含有するアルカリ性の強い煤塵の場合でも、金属を確実に固定化できる等の効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C09K 3/00  
C10L 5/40

識別記号 庁内整理番号  
108

FI  
B09B 3/00

技術表示箇所

ZAB  
304A  
304K